

Д. І. Кечур, А. С. Масюк, Д. С. Катрук, А. В. Давидович, В. Є. Левицький
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас
andrii.s.masiuk@lpnu.ua

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ З МОДИФІКОВАНИМ ПОЛІУРЕТАНОВИМ ЗАПОВНЮВАЧЕМ

<https://doi.org/10.23939/ctas2025.01.199>

Встановлено особливості одержання комбінованих полілактидних композитів на основі 3Д-друкованих матриць і модифікованих крохмалем та епоксидованою соєвою оливою поліуретанових зв'язних. Досліджено особливості фізико-механічних властивостей комбінованих композитів методом побудови кривих навантаження-деформація. Виявлено фактори впливу на фізико-механічні властивості одержаних композитів залежно від складу композиції та площини прикладання навантаження.

Ключові слова: поліуретанова смола, FDM 3Д-друк, крохмаль, епоксидована соєва олива.

Вступ

Серед сучасних технологій переробки полімерів і композитів особливе місце займають процеси FDM 3Д-друку. FDM-друк став популярним завдяки своїй доступності, універсальності, простоті використання та широкому спектру застосувань у різних галузях, від прототипування до виробництва готових виробів. Проте FDM-друк має низку недоліків, які суттєво обмежують розширення його використання, зокрема і на промисловому рівні: низькі фізико-механічні та теплофізичні властивості готових виробів, дефекти поверхні, висока вартість та довготривалий процес виробництва. Для оптимізації процесів 3Д-друку зазвичай використовують такі способи, як оптимізація параметрів друку, механічна обробка виробів, хімічна постобробка, використання армованих і зміцнених філаментів, покращення конструкції моделі тощо.

Перспективною технологією є створення композицій з більш міцними полімерними смолами, які заповнюють порожнини надрукованої на 3Д-принтері структури. Цей підхід зберігає переваги 3Д-друку, пов'язані зі швидким і легким конструюванням і можливістю використання складної геометрії виробів, поєднуючи їх з міцністю і універсальністю полімерних смол.

Водночас поліуретанові смоли є універсальними матеріалами, які широко використовують у

промисловості, будівництві, автомобілебудуванні, медицині та інших сферах. Завдяки своїм унікальним властивостям, таким як висока міцність, еластичність, хімічна стійкість і довговічність, вони мають значний потенціал для досліджень і нових використань. Серед методів покращення експлуатаційних властивостей реакційноздатних зв'язних перспективним вбачається метод їх модифікування додатками різної природи.

Серед таких додатків все більшого поширення набуває нативний крохмаль. Крохмаль, як природний полімер рослинного походження, може бути використаний як ефективний наповнювач завдяки його доступності, екологічності та широкій поширеності. Крохмаль є біорозкладним і відновлювальним ресурсом, що потенційно дозволяє зменшити вплив синтетичних поліуретанових матеріалів на довкілля. Відомо, що додавання крохмалю підвищує твердість і жорсткість полімерних матеріалів, що особливо актуально для створення жорстких полімерних структур. Завдяки низькій вартості крохмалю його використання знижує витрати на виготовлення виробів на основі поліуретанових зв'язних.

Метою роботи було дослідити особливості фізико-механічних властивостей комбінованих композитів на основі 3Д-друкованих полілактидних матриць та модифікованої поліуретанової смоли.

Матеріали і методи досліджень

Для формування 3Д-матриць використовували полілактидний філамент марки Monofilament діаметром 1,75 мм. Взірці формували у вигляді прямокутних брусків, використовуючи заповнення 50 % з геометрією типу “трикутники” (товщина стінок становила 0,5 мм). 3Д-друковані вироби отримували методом FDM за допомогою 3Д-принтера Prusa i3. Слайсинг цифрової моделі відбувався за допомогою програмного забезпечення PrusaSlicer. Параметри 3Д-друку наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Основні параметри 3Д-друку полілактидних матриць

Параметри друку	Значення
Висота шару, мм	0,1
Кількість периметрів	1
Щільність заповнення, %	100
Швидкість друку, мм/с	60
Температура друку, °C	220
Ширина екструзії, мм	0,4

Для одержання комбінованих композитів використовували двокомпонентну поліуретанову смолу марки Axson F180. (Axson Technologies, Франція), змішування компонентів відбувалося в пропорції 1:1.

Для модифікування поліуретанових композицій був використаний наповнювач – картопляний крохмаль (ПБП “ВИМАЛ”, Україна) та епоксидована соєва олива (AKESBO, Туреччина).

Композиції на основі смол готували в скляних ємностях відповідно до встановленого співвідношення смола твердник, далі суміш перемішували ще протягом 5 хв. Одержану композицію піддавали дегазації у вакуумі і дозатором вводили в комірки друкованої матриці. Сформовані таким чином композити отверджували за кімнатної температури до зникнення характерної липкості зразків.

Дослідження фізико-механічних характеристик проводили на основі кривих “навантаження-деформація”. Побудову кривої “навантаження-деформація” здійснювали на консистометрі Хеплера поступовим збільшенням навантаження на зразок із фіксацією відповідної деформації. Максимальне прикладене навантаження становило 300 Н. Для проведення дослідження використовували

стальний конічний індентор кутом загострення 58° 08'. Після досягнення максимального значення навантаження пристрій поступово розвантажували, для побудови кривої розвантаження.

Результати досліджень та їх обговорення

Метод оцінки фізико-механічних властивостей за допомогою побудови кривої навантаження-деформації є одним із найпоширеніших і найінформативніших підходів у матеріалознавстві. Цей метод дозволяє дослідити, як зразок матеріалу реагує на прикладене навантаження, відображаючи поведінку матеріалу в широкому діапазоні станів – від еластичної деформації до руйнування. Цей метод дозволяє оцінити поведінку комбінованих композитів під статичними та динамічними навантаженнями.

На рис. 1. зображено загальний вигляд кривої навантаження-деформація, що містить дані про навантаження та розвантаження для типового в'язкопружно-пластичного матеріалу, зокрема, полімерів та композитів на їх основі.

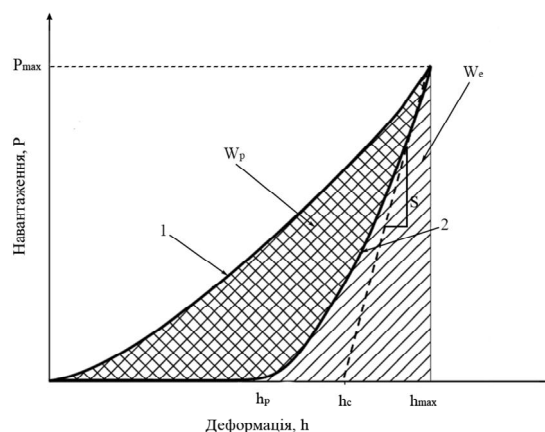


Рис. 1. Загальний вигляд кривої навантаження-розвантаження для високоеластичного полімерного матеріалу: 1– навантаження; 2– розвантаження

Дані, отримані з кривої розвантаження, надають інформацію щодо пружної, в'язкопружної та пластичної характеристики матеріалу. Значення h_{max} відображає максимальну деформацію, що відповідає максимальному прикладеному навантаженню P_{max} під час вдавнення, а h_p є залишковою деформацією після зняття навантаження, h_c – точка перетину дотичної, проведеної з першої частини кривої розвантаження, яка описує ефекти пружної деформації, та осі переміщень. Нахил цієї лінії являє собою оцінену контактну жорсткість, S

при максимальній деформації, а h_c вважається фактичним значенням деформації, яка має переважно пластичну природу. Значення енергії пластичної деформації W_p відповідає площі між кривими навантаження та розвантаження, а W_e визначає енергію пружної деформації.

Проведено дослідження визначення твердості за допомогою кривих навантаження-дефор-

мації для комбінованих композитів. Дослідження проводили для трьох площин полілактидної матриці, що також дає змогу оцінити характеристики твердості матеріалу залежно від поверхні 3Д-друку (рис. 2) та спрогнозувати поведінку готового виробу залежно від напрямку прикладеного навантаження. Схема прикладання навантаження показана на рис. 2.

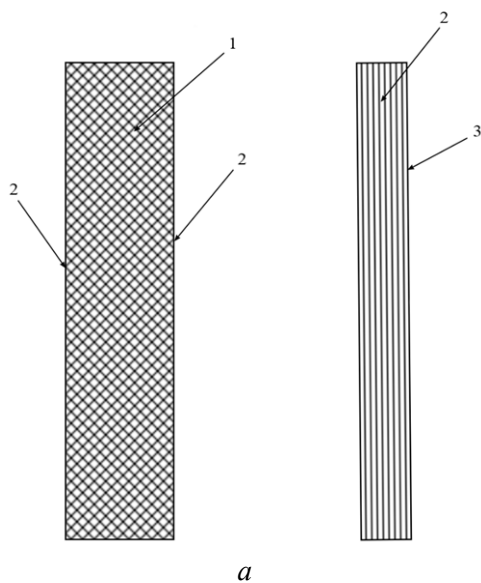


Рис. 2. Схематичне зображення площин прикладання навантаження:
а – площина сторони заповнення (1); площина зовнішнього контуру (2);
площина основи (3); б – натурний вигляд одержаних взірців

На рис. 3. зображена крива навантаження-деформації для площини зовнішнього контуру комбінованого композиту на основі модифікованого поліуретанового зв'язного.

Встановлено, що розроблені композити мають початкове лінійне зростання деформації під навантаженням до 40 Н, з однаковим кутом нахилу кривої (рис. 3), що спостерігається як для чистої поліуретанової смоли, так і для модифікованих зв'язних. Додавання 10 % мас. крохмалю до поліуретанової смоли помітно зменшує загальну деформацію під прикладеним навантаженням, що, очевидно, вказує на підвищену жорсткість матеріалу і зміцнювальний ефект частинок крохмалю. Однак введення в поліуретанову смолу, 10 % мас. крохмалю і 10 % мас. пластифікатора – ЕСО має протилежний ефект, що призводить до збільшення загальної деформації порівняно з вихідною смо-

лою. Це свідчить про те, що пластифікатор призводить до зменшення загальної жорсткості матеріалу, підвищуючи рухливість “вільних” полімерних ланцюгів та вузлів флуктуаційної сітки композиту. Молекули ЕСО, ймовірно, взаємодіють з компонентами поліуретанової смоли, зменшуючи можливі міжмолекулярні взаємодії та ступінь зшивання смоли. При цьому характер кривих розвантаження вказує на наявність зворотної деформації. Очевидно, в цих системах переважає в'язкопружна складова зворотної деформації – після зняття навантаження макромолекули композиту повертаються до початкового стану. Водночас для композитів на основі вихідної смоли і модифікованої крохмалем за навантажень 100–200 Н гається нелінійний характер зваженості навантаження-формація, що свідчить про проходження пластичного деформування матеріалу.

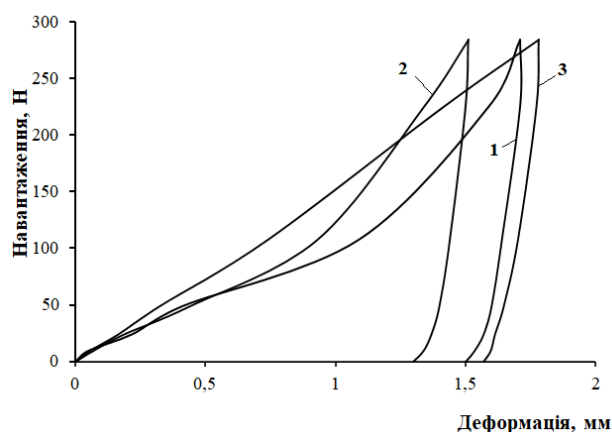


Рис. 3. Крива навантаження-деформація для комбінованих композитів на основі модифікованих поліуретанових зв'язних, вміст компонентів %мас.: 1 – вихідна поліуретанова смола; 2 – поліуретанова смола – 90, крохмаль 10; 3 – поліуретанова смола – 80, крохмаль – 10, ЕСО – 10

На основі отриманих даних розраховані значення параметрів деформації: де $h_{\max}$ – максимальна деформація; h_p – залишкова деформація після зняття навантаження; h_c – точка перетину дотичної, проведеної з першої частини кривої розвантаження, яка описує ефекти пружної деформації; A – площа контакту індентора і поверхні матеріалу; E_r – зведений модуль пружності; H_a – твердість; ψ – індекс пластичності (табл. 2).

Для всіх площин композиту, крім зовнішнього контуру, додавання крохмалю та ЕСО спричиняє збільшення деформації та зменшення твердості порівняно з немодифікованою поліуретановою смолою. Найменше значення твердості спостерігається для площини зі сторони заповнення. Однак для площини зовнішнього контуру додавання

крохмалю спостерігається невелике збільшення твердості. Переважаюча пластична деформація розроблених поліуретанових композитів підтверджується високими значеннями індексу пластичності. Індекс пластичності характеризує здатність матеріалу до пластичної деформації без руйнування і дозволяє визначити, на скільки матеріал може змінювати свою форму під навантаженням, не повертаючись до початкового стану.

Закономірності впливу модифікаторів на фізико-механічні властивості розроблених композитів підтверджують отримані значення модуля пружності за кривою навантаження-деформація (рис. 4).

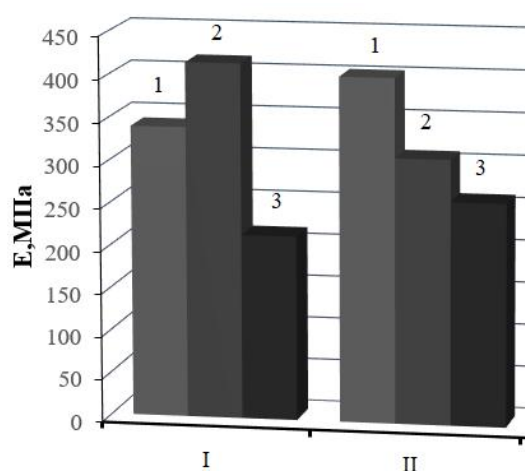


Рис. 4. Модуль пружності комбінованих композитів на основі модифікованих поліуретанових зв'язних, вміст компонентів % мас.: 1 – вихідна поліуретанова смола; 2 – поліуретанова смола – 90, крохмаль – 10; 3 – поліуретанова смола – 80, крохмаль – 10, ЕСО – 10. Сторона прикладання навантаження: I – площина зі сторони заповнення; II – площина зовнішнього контуру

Таблиця 2

Розрахункові значення параметрів кривої навантаження-деформація для розроблених композитів

№	Параметр	Компонентний склад зв'язного, % мас.		
		Поліуретанова смола -100	Поліуретанова смола:крохмаль 90:10	Поліуретанова смола:крохмаль:ЕСО 80:10:10
1	Максимальна деформація, $h_{\max}$ мм	2,01*/1,71**	1,66/1,51	2,14/1,78
2	Пружна деформація, h_p мм	1,80/1,50	1,51/1,30	1,97/1,57
3	Висота контакту, h_c мм	1,96/1,66	1,61/1,44	2,07/1,71
4	Площа контакту, A , мм ²	94,40/67,80	63,70/50,80	105,30/71,60
5	Зведений модуль, E_r МПа	402,20/474,50	489,20/365,30	254,10/307,60
6	Твердість, H_a ГПа	3,10/4,10	4,40/5,50	2,70/3,90
7	Індекс пластичності, ψ	0,93/0,91	0,93/0,89	0,93/0,92

* Площина зі сторони заповнення.

** Площина зовнішнього контуру.

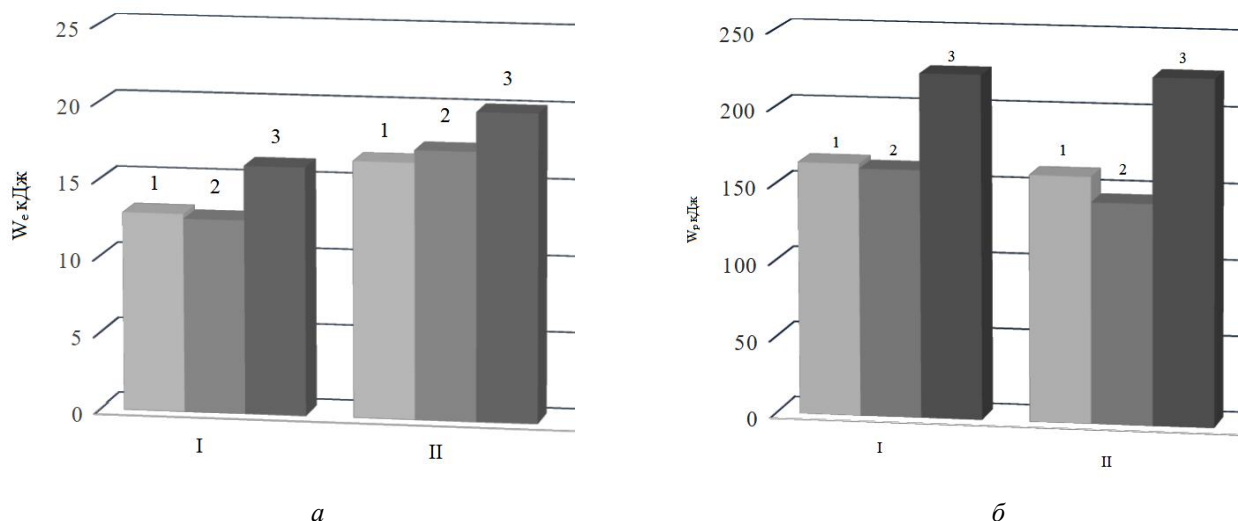


Рис. 5. Пластична (а) та пружна (б) енергія деформації комбінованих композитів на основі модифікованих поліуретанових зв'язних, вміст компонентів % мас.:

1 – вихідна поліуретанова смола; 2 – поліуретанова смола – 90, крохмаль – 10;

3 – поліуретанова смола – 80, крохмаль – 10, ECO – 10.

Сторона прикладання навантаження: I – площина зі сторони заповнення;

II – площина зовнішнього контуру

Виявлено збільшення модуля пружності з додаванням крохмалю та ECO для площини зі сторони заповнення. Для площини зовнішнього контуру модуль пружності зменшується з додаванням 10 % крохмалю, однак з наступним додаванням ECO значення модуля збільшується. Отримані закономірності впливу сторони прикладання навантаження зумовлені особливостями структури 3Д-друкованих матриць при пошаровому FDM 3Д-друці.

На підставі одержаних даних були розраховані пластична та пружна енергії деформації залежно від вмісту додатків та площини прикладання навантаження. Отримані результати наведені на рис. 5.

Пружна енергія деформації, яка накопичується в матеріалі під час навантаження та зникає при його знятті, в основному викликана зміною міжмолекулярних зв'язків у композиті без порушення його структури. Виявлено, що введення крохмалю в поліуретанове зв'язне призводить до деякого зменшення пружної енергії, при цьому додавання ECO, навпаки, суттєво підвищує пружну енергію. Закономірності зростання пружної енергії в композитах з ECO може бути використане для розроблення виробів, що працюють в умовах незначних динамічних циклічних навантажень.

Водночас пластична енергія деформації, яка витрачається на незворотні зміни в полімерній структурі, розрив міжмолекулярних зв'язків і зміну конформації тривимірної сітки, є на порядок меншою, ніж пружна. Ця енергія не повертається при розвантаженні, а переходить у вигляд тепла або внутрішніх дефектів у матеріалі. Пластична деформація починається після досягнення межі течії матеріалу, очевидно, додавання ECO до поліуретанових смол зменшує значення навантажень, при яких можлива пластична течія внаслідок пластифікуючого ефекту.

Висновки

Досліджено особливості фізико-механічних властивостей комбінованих композитів на основі 3Д-друкованих полілактидних матриць та модифікованих поліуретанових зв'язних. Виявлено фактори впливу на фізико-механічні властивості одержаних композитів залежно від складу композиції та площини прикладання навантаження.

Встановлено, що введення в поліуретанову смолу наповнювача крохмалю та модифікатора – епоксидованої соєвої оливи дозволяє регулювати пружно-пластичні властивості матеріалу. Зокрема, додавання крохмалю сприяє зростанню модуля пружності для сторони заповнення, при цьому додаткове введення ECO призводить до змен-

шення модуля пружності незалежно від сторони прикладання навантаження.

References

1. Belter, J. T., & Dollar, A. M. (2014, September). Strengthening of 3D printed robotic parts via fill compositing. *International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS)*, Chicago, IL. <https://doi.org/10.1109/IROS.2014.6942959>
2. Stratasys. (2013). *ABSplus-P430, production-grade thermoplastic for Dimension 3D printers* [Technical documentation]. Retrieved from <http://www.stratasys.com/~media/Main/Secure/Material%20Specs%20MS/Fortus-Material-Specs/Fortus-MS-ABSplus-01-13-web.ashx>
3. NatureWorks LLC. (2011). *Ingeo resin product guide* [Technical bulletin]. Retrieved from http://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/one-pagers/ingeo-resin-gradesbrochure_pdf.pdf
4. Stratasys. (2013). *FDM Nylon 12, production-grade thermoplastic for Fortus 3D production systems* [Technical documentation]. Retrieved from <http://www.stratasys.com/~media/Main/Secure/Material%20Specs%20MS/Fortus-Material-Specs/Fortus%20Nylon12%20Material%20SS%20EN%2012-13%20Web.pdf>
5. Smith, W. C., & Dean, R. W. (2013). Structural characteristics of fused deposition modeling polycarbonate material. *Polymer Testing*, 32(8), 1306–1312. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013>
6. Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M., & Mülhaupt, R. (2017). Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chemical Reviews*, 117(15), 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>
7. Hofmann, M. (2014). 3D printing gets a boost and opportunities with polymer materials. *ACS Macro Letters*, 3(4), 382–386. <https://doi.org/10.1021/mz4006556>
8. Tumbleston, J. R., Shirvanyants, D., Ermoshkin, N., Januszewicz, R., Johnson, A. R., Kelly, D., ... & DeSimone, J. M. (2015). Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*, 347(6228), 1349–1352. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2397>
9. Gross, B. C., Erkal, J. L., Lockwood, S. Y., Chen, C., & Spence, D. M. (2014). Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Analytical Chemistry*, 86(7), 3240–3253. <https://doi.org/10.1021/ac403397r>
10. Bekas, D. G., Hou, Y., Liu, Y., & Panesar, A. (2019). 3D printing to enable multifunctionality in polymer-based composites: A review. *Composites Part B: Engineering*, 179, 107540. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107540>
11. Sanjay, M. R., Arpitha, G. R., Naik, L. L., Gopalakrishna, K., & Yogesha, B. (2016). Applications of natural fibers and its composites: An overview. *Natural Resources*, 7(3), 108–114. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.73011>
12. Masyuk, A. S., Kechur, D. I., Kysil, D. B., Kuliš, B. I., & Levytskyi, V. Ye. (2023). Фізико-хімічні взаємодії в пластифікованих крохмальних матеріалах. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 6(1), 124–130. <https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.124> [in Ukrainian]
13. Levytskyi, V. Ye., Katruk, D. S., Masyuk, A. S., & Khromiak, U. V. (2022). Poly(vinyl chloride) plasticates modified by polystyrene: Features of preparation, morphology and properties. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, (1), 68–75. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-68-75>

D. I. Kechur, A. S. Masyuk, D. S. Katruk, A. V. Davydovych, V. Ye. Levytskyi

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastics Processing

PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE COMPOSITES WITH MODIFIED POLYURETHANE FILLER

The features of obtaining combined polylactide composites based on 3D printed matrices and polyurethane binders modified with starch and epoxidized soybean oil have been established. The features of the physical and mechanical properties of combined composites have been studied by constructing load-strain curves. Factors influencing the physical and mechanical properties of the obtained composites depending on the composition of the composition and the plane of load application have been identified.

Keywords: polyurethane resin, FDM 3D printing, starch, epoxidized soybean oil combined, composites.